

Filmes Finos de LiMn_2O_4 via Processo Sol-Gel Protéico

J. C. A. Menezes, M. A. Macêdo

Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brasil.

E. A. S. Junior

Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil,

(Recebido em 01 de março de 2005; aceito em 15 de março de 2005)

Os filmes finos de LiMn_2O_4 foram obtidos através do processo sol-gel protéico que usa a água de coco como solvente de sais. A difratometria de raios-x (DRX) mostra uma fase spinel que corresponde ao JCPDS #35-0782 pertencente ao grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}(277)$. O microscópio de força atômica (MFA) mostra a morfologia da superfície do filme fino de LiMn_2O_4 . As análises termogravimétrica (ATG), diferencial de temperatura (ADT) e derivada termogravimétrica (ADTG) mostraram a temperatura ideal para a produção do filme fino de LiMn_2O_4 . E a medida eletroquímica de cronopotenciometria mostrou uma descarga de $23 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ e uma eficiência média em tomo de 95%.

1. INTRODUÇÃO

Durante várias décadas muitos investigadores conseguiram novos materiais e técnicas de fabricação de filmes finos para microbaterias [1,16]. Atualmente, a indústria de equipamentos microeletrônicos tem reduzido a corrente de utilização e aumentado as exigências na qualidade dos filmes finos usados em microbaterias do estado-sólido que alimentam os seus micro-circuitos.

Os filmes finos têm várias vantagens tais como: projeto simples, nenhuma geração de gás, baixa resistência interna, boa recargabilidade e baixa toxidez. No momento, muitos grupos de pesquisa vêm investigando o filme fino de LiMn_2O_4 para ser usado como material de catodo em microbaterias [1,2]. Infelizmente ele sofre enfraquecimento rápido da capacidade e no limite de temperaturas elevadas, tendo como fatores principais: (i) distorção de Jan-Teller causada pela presença do íon Mn^{+3} [3]; (ii) dissolução do cátodo de LiMn_2O_4 no eletrólito (com Mn^{+2}) [4]; (iii) a transformação de duas fases da estrutura instável para uma mais estável de uma fase [5,6]. Todos estes fatores são principalmente associados com a morfologia e estrutura cristalina. Então, muitos estudos têm sido feitos nestas direções. A presente técnica sol-gel protéica apresentou um bom controle estequiométrico para a produção de diversos compostos usados em catodo de baterias recarregáveis [7].

2. EXPERIMENTAL

As amostras foram preparadas a partir das soluções de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e LiCl que usou como solvente a água de coco, em uma taxa atômica de $\text{Li}/\text{Mn} = x/2$, com x que varia de 2 a 4. Os filmes finos foram preparados pela técnica “dip-coating” com uma velocidade de imersão de 10 cm/min [8-10].

Todas as amostras foram depositadas em substrato de platina, com temperaturas de cozimento de 800, 900, 1000 e 1100 °C [15]. As fases cristalinas foram identificadas por meio da difratometria de raios-x (DRX) com um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC que usa a radiação de CuK_α a 40 kV/40 mA na geometria de Bragg-Bretano, com 2 θ graus, no intervalo de 15-70°, em passos de 0.02°, e com um tempo de 10 segundos por passo. As amostras que foram analisadas usaram os bancos de dados do Software JADE para ser identificadas. A morfologia da superfície do filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ a 800°C foi obtida utilizando o microscópio de força atômica (MFA), com varreduras nas superfícies de 30x30 μm , 16x16 μm ,

10x10 μm e 5x5 μm . As imagens foram tratadas no Software Autoprobe Image fornecido pelo fabricante do MFA. A análise termogravimétrica (ATG), a análise derivada termogravimétrica (ADTG) e a análise diferencial de temperaturas (ADT) foram realizadas utilizando uma termobalança controlada por um sistema computacional, a amostra do sol com $x=3$ foi colocada no cadinho da termobalança, com taxa de 5 $^{\circ}$ /min, iniciando em temperatura ambiente de 22,98 $^{\circ}\text{C}$ até 1087,23 $^{\circ}\text{C}$. As medidas eletroquímicas utilizaram um multi-potenciostato VMP da “Bio-logic Science Instruments”, uma cela Li/PC-1M/Li $_x$ Mn $_2$ O $_4$ (PC 99.7% Aldrich) foi acondicionada em uma câmara seca, umidade relativa menor que 5 ppm, espessura do filme de LiMn $_2$ O $_4$ produzido à 800 $^{\circ}\text{C}$ para $x=3$, 10,6 μm , corrente aplicada de 50 μA , intervalo de potencial 3,2-4,2V.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise da Difração de Raios-X

As fases identificadas nos filmes finos de LiMn $_2$ O $_4$ foram: o óxido de manganês de lítio (LiMn $_2$ O $_4$) com rede cristalina cúbica que corresponde ao JCPDS#35-0782 pertencente ao grupo espacial Fd-3m(227); o tetróxido de trimanganês (Mn $_3$ O $_4$) com rede cristalina tetragonal, que corresponde ao JCPDS #24-0734 grupo espacial I41/amd(141) e a platina (Pt) com rede cristalina cúbica que corresponde ao JCPDS#04-0802 grupo espacial Fm-3m(225). Observou-se que para $x = 3$ os resultados obtidos por difração de raios-x preparados a temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100 $^{\circ}\text{C}$ foram bons. Esses resultados mostraram que foi formado o spinel de LiMn $_2$ O $_4$, porém, nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 $^{\circ}\text{C}$ apresentaram as fases espúrias de Mn $_3$ O $_4$. Quando as temperaturas de calcinação aumentavam, a quantidade de fase do Mn $_3$ O $_4$ presentes aumentavam, conforme as análises de DRX Figura 1, ressaltando que na temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$ aparece uma fase pura no spinel de LiMn $_2$ O $_4$. A Figura 2 mostra uma ilustração da estrutura do LiMn $_2$ O $_4$.

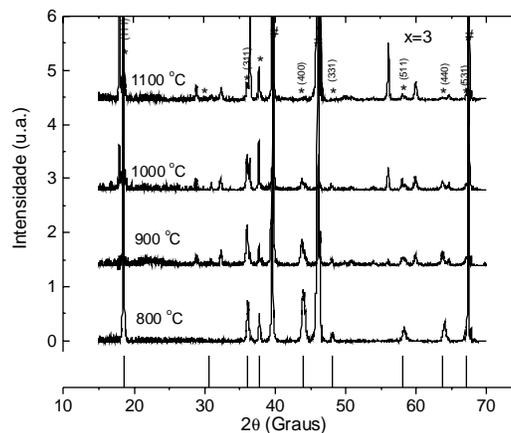


Figura 1: Resultado do DRX do filme fino LiMn $_2$ O $_4$, com $x=3$, preparados à 800, 900, 1000 e 1100 $^{\circ}\text{C}$. Os Índices de Miller ($h\ k\ l$) indicam os planos cristalinos do spinel LiMn $_2$ O $_4$ (JCPDS 35-0782). Os símbolos * (LiMn $_2$ O $_4$) e # (Pt). As linhas verticais correspondem ao padrão LiMn $_2$ O $_4$.

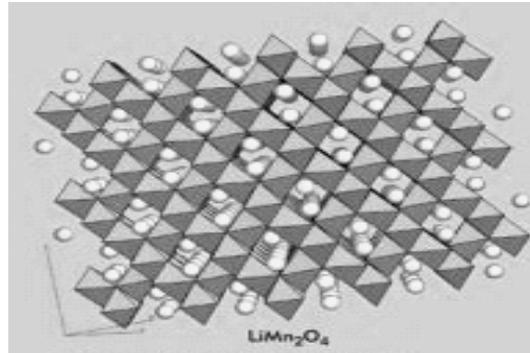


Figura 2: Estrutura cristalina do filme fino LiMn_2O_4

Análises Térmicas

A Figura 3 mostra resultados que comparam a ATG com a ADT. Observa-se na curva de ATG uma queda brusca na região (a) até 225°C , que significa perda de massa; na curva de ADT verifica-se uma queda brusca na região (1) até $104,18^\circ\text{C}$. Isto se deve à evaporação da água do sol protético. Este pico invertido para baixo mostra que a reação foi endotérmica, as inflexões para baixo das regiões (1), (2) e (3) constatam perda de massa. A região (b) da curva da ATG mostra uma moderada estabilidade do material, acompanhada por uma moderada perda de massa até $500,18^\circ\text{C}$. Isto se deve à perda de matéria orgânica do gel. A região (c) mostra uma queda brusca até $620,08^\circ\text{C}$ devido à formação do LiMn_2O_4 , que se constata nos picos (4), (reação exotérmica) e, além deste composto, mostra a formação de outro composto. Provavelmente o primeiro composto desta região corresponde aos óxidos de manganês a uma temperatura de $547,08^\circ\text{C}$. A região (d) mostra uma boa estabilidade de formação que vai até $830,64^\circ\text{C}$. Isto se traduz no melhor intervalo de formação para o LiMn_2O_4 ($620,08 - 830,64^\circ\text{C}$). As regiões (5) e (6) mostram uma reação endotérmica significando perda de material, na temperatura de $782,11^\circ\text{C}$ e $1004,71^\circ\text{C}$ respectivamente por causa de algum tipo de impureza residual. A região (e) mostra uma queda brusca até $1016,74^\circ\text{C}$. Isto se deve à provável decomposição do LiMn_2O_4 que contribui na região (f) para a formação do óxido de manganês (Mn_3O_4). De modo geral pode-se dizer que o patamar (d) corresponde à formação do LiMn_2O_4 e o patamar (f) à formação do Mn_3O_4 com perda de lítio em ambas.

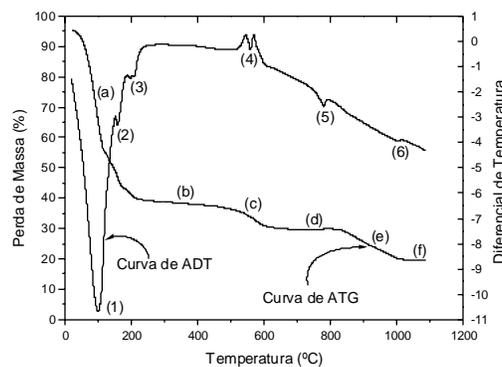


Figura 3: Resultados da ATG e da ADT, utilizando como amostra o sol-gel protético, $x=3$, num intervalo de temperatura de $22,98$ à $1087,23^\circ\text{C}$, com uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

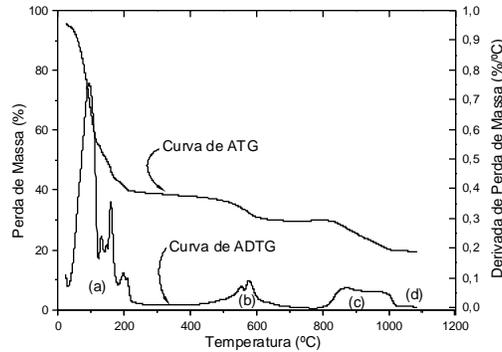


Figura 4. Resultados da ATG e da ADTG, utilizando como amostra o sol-gel protéico, $x=3$, num intervalo de temperatura de 22,98 à 1087,23°C, com uma taxa de 5°C/min.

A Figura 4 mostra uma comparação da ATG com a ADTG. Esta derivada traduz a formação de compostos durante o intervalo de temperatura de 22,98 a 1087,23 °C. A região (a) da curva de ADTG mostra a formação de compostos e perda de massa até 225 °C devido à perda de água e à cristalização de sais constatada pela região da primeira queda brusca da curva da ATG. Esta curva comparada com a curva de ADTG mostra que em todas inflexões bruscas há a formação e perda de material. A região (b) mostra a formação de dois compostos prováveis de Mn_3O_4 e $LiMn_2O_4$. A região (c) reforça a idéia de decomposição de uma parte do $LiMn_2O_4$ para aumentar a concentração de Mn_3O_4 . A região (d) mostra a formação de um produto que provavelmente são duas fases formadas: uma de $LiMn_2O_4$ e a outra de Mn_3O_4 . As suposições destas análises térmicas são idênticas aos resultados do DRX, anteriormente mostrado. Portanto, o melhor resultado encontra-se na temperatura de 800°C para $x=3$, reforçando as conclusões deste trabalho e mostrando que é possível a construção do filme fino de $LiMn_2O_4$ através do processo sol-gel protéico.

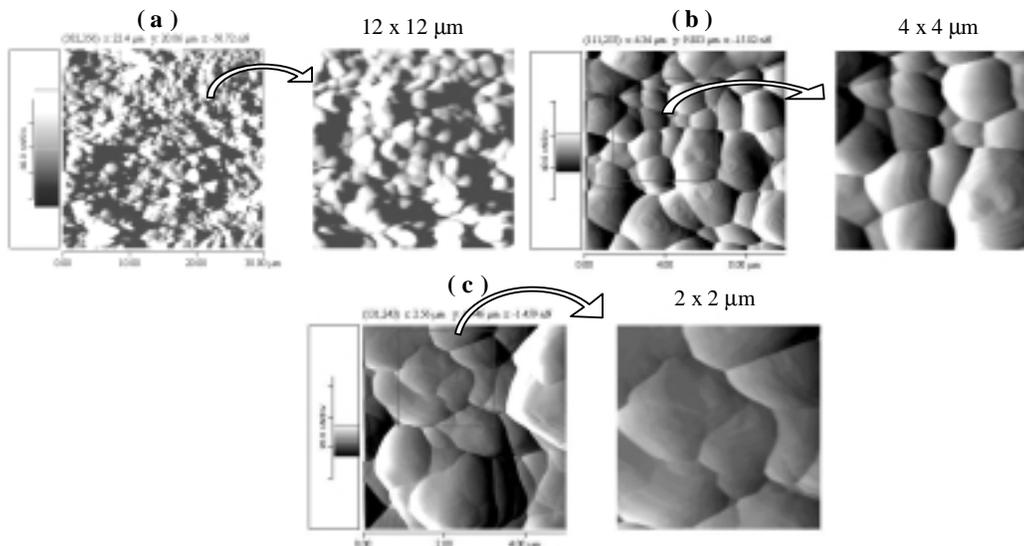


Figura 5: Varredura no filme fino de $LiMn_2O_4$, $x=3$, temperatura de densificação 800°C, numa área de 30x30μm, 10x10μm e 5x5μm, sendo ampliadas nas área 12x12μm, 4x4μm e 2x2μm, utilizando o MFA.

Análise de Microscopia de Força Atômica

A superfície rugosa e grãos relativamente grandes do filme fino de LiMn_2O_4 produzidos a 800°C para $x=3$ na Figura 5 assemelha-se com os resultados de Park et al. (2000) [11]. A Figura 5a mostra os resultados mais detalhados da varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, com ampliação $12 \times 12 \mu\text{m}$ em que se observa a formação de grãos irregulares que facilitam a inserção de íon Li^+ nesta estrutura cristalina. As ampliações das Figuras 5b e 5c, mostram uma superfície bastante rugosa com grãos compactos e com as formas variadas de tamanho entre 600nm até $3 \mu\text{m}$. Sua rugosidade é de 668 nm , medida pelo Software Autoprobe Image, comprovando a sua topografia irregular.

Análise Eletroquímica de Cronopotenciometria

Observa-se no filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ densificado a 800°C (Figura 6) uma diminuição na capacidade de descarga. Isto se deve à forma dos filmes finos cristalinos porque os parâmetros da estrutura são afetados com a entrada de lítio. A espessura do filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ foi de $10,6 \mu\text{m}$, produzido em temperatura de calcinação a 800°C . Aplicou-se uma corrente constante de $50 \mu\text{A}$, em um intervalo de potencial de $3,2$ a $4,2 \text{ V}$. A Figura 6 mostra um potencial de circuito aberto (OCV) que apresenta em seu 1º ciclo uma carga de $3,93 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$. Porém, a partir dos próximos ciclos observou-se um aumento gradativo de carga até atingir o máximo de $24,38 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ no 40º ciclo, procurando-se manter neste patamar até o 64º ciclo no qual apresentou a carga de $23,56 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$. A partir deste ciclo verifica-se uma queda relativamente acentuada até o 107º ciclo que resultou em uma carga de $20,12 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$, conforme Figura 6. A carga inicial baixa se deve à corrente de $50 \mu\text{A}$ aplicada, que ocasionou um aumento da resistência da saída de lítio no catodo de LiMn_2O_4 .

A Figura 7 mostra graficamente o comportamento da eficiência de carga do filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ em função do número de ciclos. Verificou-se que a eficiência de carga no 1º ciclo foi de $81,34\%$. Sua maior eficiência apresentada foi de $96,69\%$ no 8º ciclo. Posteriormente, verificou-se uma perda de carga moderada até o 107º ciclo com uma eficiência de carga de $92,14\%$. Notou-se na curva de descarga, vista na Figura 6, uma boa estabilidade de carga que se inicia em $25,09 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ (29º ciclo) até $25,13 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ (64º ciclo) com pequenas oscilações e se mantém com uma capacidade de $25 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$. Com o aumento do ciclo, o filme começa a apresentar uma queda moderada desta carga até atingir $21,84 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ no 107º ciclo. Em termos de eficiência o filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ se comportou melhor que o filme fino de LiMn_2O_4 para $x=2$. Além disto o filme fino para $x=2$ teve uma queda abrupta de carga ao longo dos ciclos. Apesar do filme fino para $x=3$ iniciar com uma carga de $3,92 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ o mesmo recupera-se surpreendentemente de uma maneira gradativa até atingir o valor de $24,32 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ no 38º ciclo tendo uma boa estabilidade até o 64º ciclo, apresentando assim uma quebra abrupta de carga mais moderada. Os resultados do filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ em 800°C chegam em média com uma capacidade de descarga de aproximadamente $23 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$. Esses resultados ficaram próximos ao intervalo de $27-38 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ obtidos nos filmes de Park et al. (2000) [11].

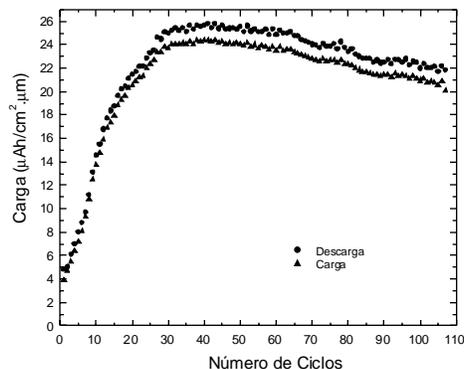


Figura 6: Curva de carga e descarga em seus respectivos ciclos do filme fino de LiMn_2O_4 , obtido através do processo sol-gel protéico, à 800°C em $x=3$.

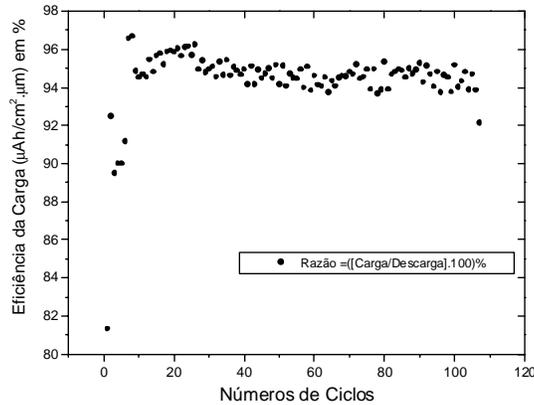


Figura 7. Eficiência de carga do filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ na temperatura de calcinação de 800°C .

A Figura 8 mostra o comportamento de cada ciclo do potencial (V) em função do tempo. A seta vermelha (a), indica a carga e a seta preta (b) a descarga. No sentido da seta vermelha o íon de Li^+ está saindo do catodo LiMn_2O_4 até atingir o valor máximo de 4,2 V e quando se inverte o potencial, indicado pela seta preta, ocorre a entrada do íon Li^+ no cátodo. Podemos considerar que durante o processo de entrada do íon Li^+ no cátodo ocorre uma interação deste íon com a estrutura do LiMn_2O_4 nesta inserção e também a distorção Jahn Teller. Porém, esta expansão cristalográfica resulta em uma diminuição de 16% da razão de c/a dos parâmetros da cela unitária, pois esta é uma das razões para a baixa capacidade de celas 4,2 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [3,12]. Na Figura 8 foi observado que no 1º ciclo a descarga foi acentuada recuperando-se no 30º ciclo. Entretanto, entre o 50º e 107º ciclo houve uma descarga moderada, indicando a sua viabilidade na construção de um cátodo. Na Figura 9 são mostradas as curvas de descarga do primeiro e último ciclo. A curva de cor preta corresponde ao 1º ciclo e a cor vermelha ao 107º ciclo, último ciclo analisado. Notou-se nos pontos (a) e (b) uma semelhança do processo de transformação de fase cúbica para tetragonal. A fase tetragonal é considerada a mais difícil de se inserir lítio, com uma alta resistência inicial que provoca uma brusca variação do potencial. Já nos pontos (c) e (d), principalmente no (d), mostra-se uma semelhança do processo de transformação da fase tetragonal para cúbica.

A cada ciclo existe uma determinada densidade de carga que fica aprisionada na estrutura ou participa do processo de extração e intercalação.

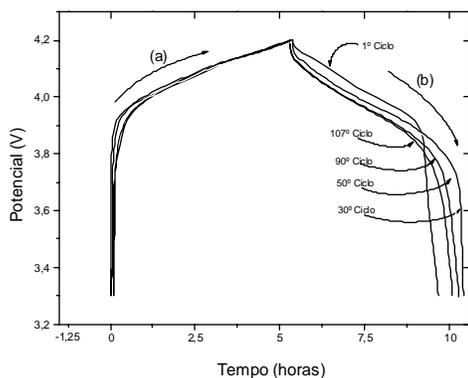


Figura 8: Curvas de cargas (a – saída do Li^+) e descargas (b – entrada de Li^+) com seus respectivos ciclos, com um potencial em função do tempo do filme fino de LiMn_2O_4 , obtido através do processo sol-gel protéico, à 800°C e $x=3$.

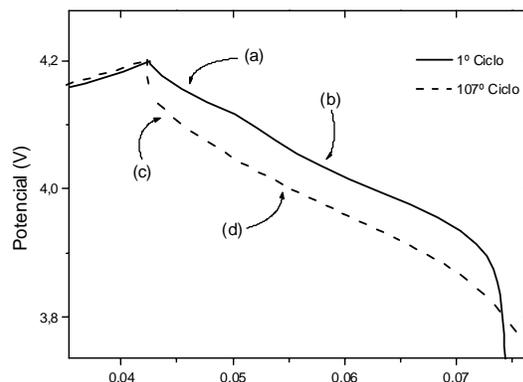


Figura 9: Primeira e último ciclo da cronopotenciometria do filme fino de LiMn_2O_4 com $x=3$, na temperatura de calcinação a 800°C .

4. CONCLUSÃO

As medidas por difratometria de raios-X revelaram que a fase pura do LiMn_2O_4 foi formada na temperatura de 800 °C para $x=3$.

As análises térmicas realizadas pelas técnicas de termogravimetria (TGA), derivada termogravimétrica (ADTG) e diferencial de temperatura (ADT) mostraram que é possível construir um filme fino de LiMn_2O_4 . A temperatura ideal para sua produção encontra-se no intervalo de 600 a 830 °C.

O lítio perdido para $x=3$ deve-se principalmente à formação de uma solução em alta temperatura de cloreto de lítio e manganês, que ocasionou a diminuição da temperatura de ebulição do cloreto de lítio.

Através da microscopia de força atômica dos filmes de LiMn_2O_4 notou-se que suas superfícies são bastante rugosas, pouco porosas, bastante compactas e com tamanho de grãos entre 0,89 a 3 μm .

As medidas eletroquímicas de cronopotenciometria mostraram como resultado para o filme fino de LiMn_2O_4 ($x=3$ a 800°C), uma descarga de 23 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ e uma eficiência média em torno de 95%, um pouco acima da eficiência obtida por Singh et al. [13] de 93% com o mesmo número de ciclos [13,14]. Assim este é mais estável do que o filme fino de LiMn_2O_4 em 800°C para $x=2$ [9]. Portanto, o melhor filme fino de LiMn_2O_4 para $x=3$ é na temperatura de 800°C devido a seu alto grau de pureza.

-
- [1] R.J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* 69 (1994) 59-67.
 - [2] W. Liu, K. Kowal, G. C. Farrington, *Electrochemical Society* 145 (2) (1998) 459-465.
 - [3] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid States Ionics* Vol. 69 (1994) 59.
 - [4] Y. J. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. G. Kim, H.T. Chung, Y. Park. *Journal of Power Sources* 87 (2000) 69-77.
 - [5] A. Blyr, C. Sigala, G.G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 194.
 - [6] X. Sun, H.S. Lee, X.Q. Yang, J. McBreen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A184.
 - [7] Park, Y. J. Kim, J. G. Kim, M. K. *Journal of Power Sources* Vol. 76 (1998), p. 41.
 - [8] M. A. Macedo, *Brazilian Patent* (1998), 9804719-1.
 - [9] C. T. Meneses, M. A. Macedo, F. C. Vicentin, *Microelectronics Journal* Vol. 34 (2003), p. 561.
 - [10] M. A. Macedo, J. M. Sasaki, *Brazilian Patent* (2002), 0203876-5.
 - [11] Y.J. Park, J. G. Kim, M.K. Kim, H.T. Chung, H.G. Kim. *Solid States Ionics* 130 (2000) 203-214.
 - [12] Choi, S. Manthiram, A. *Journal of Electrochemical Society* Vol. 147 (2000), p. 1623.
 - [13] Singh, D.; Houriet, R.; Giovannini, R.; Hofmann, H.; Craciun, V. Singh, R. K. *Journal of Power Sources*, v. 97-98, p. 826-831, 2001.
 - [14] Singh, D.; Kim, W. S.; Craciun, V.; Hofmann, H.; Singh, R. K. *Applied Surface Science*, v. 197-198, p. 516-521, 2002.
 - [15] C. T. Meneses; J. C. A. Menezes; E.A. S. Júnior; M. A. Macedo. ISMAN, *Trans Tech Publications Ltd* (2003).
 - [16] M. M. Thackeray, Yang Shao-Horn and et al, *Electrochemical and Solid State Letters* Vol. 1 (1998), p. 7.